

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 348 037

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 10962

(54) Procédé pour fabriquer des produits en matières plastiques composites.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). B'29 D 9/00.

(22) Date de dépôt 12 avril 1977, à 15 h 49 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 12 avril 1976, n. P 26 16 309.7 aux noms de Helmut Kaüfer et Michel A. Wachsmann.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 10-11-1977.

(71) Déposant : Société dite : DEMAG KUNSTSTOFFTECHNIK ZWEIGNIEDERLASSUNG DER DEMAG AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé pour fabriquer des produits en matières plastiques composites, dans lequel au moins deux matières plastiques de propriétés différentes sont amenées en contact l'une avec l'autre lors de la mise en forme d'un produit et reliées l'une à l'autre dans la surface de contact. Le terme "produit en matières plastiques composites" utilisé ici désigne un produit, notamment une pièce moulée ou un produit stratifié, qui est composé de matières plastiques différentes destinées à conférer différentes caractéristiques au produit.

La fabrication de produits en matières plastiques composites est connue. Elle consiste, par exemple, à revêtir d'une résine de coulée un plastomère préalablement mis dans une forme appropriée et durci. Suivant le procédé de transformation, la résine coulée durcit à froid ou à chaud. Ce procédé très souvent appliqué ne convient cependant qu'à des appariements de matières bien déterminés. C'est de cette manière que l'on produit, par exemple, des stratifiés ou complexes polyester/Plexiglas et des tuyaux de polyester et de chlorure de polyvinyle.

L'objet de l'invention est un procédé permettant d'utiliser un nombre beaucoup plus grand d'appariements de matières et, par suite, de réaliser des produits dotés de caractéristiques d'une bien plus grande diversité par le choix plus libre des matières plastiques dont ils peuvent être composés.

Le procédé selon l'invention est essentiellement caractérisé en ce que l'une au moins des deux matières plastiques est formée de constituants capables de réagir entre eux et en ce que, lors de la mise en forme, les constituants de cette matière réagissent au moins dans la zone de contact, tandis que l'autre matière plastique est à l'état fondu, tout au moins dans la zone de contact.

Le procédé selon l'invention permet de relier l'une à l'autre un nombre bien plus grand de matières plastiques différentes. Même les polyoléfines, utilisées sous forme de feuilles de séparation dans les procédés de transformation connus jusqu'à présent, peuvent être reliées directement à d'autres matières plastiques par le procédé selon l'invention, pour former avec elles des produits composites. La quintessence de l'invention est que le processus de jonction, c'est-à-dire le processus au cours duquel les matières plastiques différentes sont reliées l'une à l'autre sur une ou plusieurs surfaces de contact, s'effectue à un moment où au moins une matière plastique est en phase de réaction (de réticulation par exemple),

BEST AVAILABLE COPY

tandis que l'autre matière plastique est à l'état fondu, à moins que cette autre matière plastique ne soit également formée de constituants capables de réagir entre eux et se trouvant au moment de la jonction également en état de durcissement. Il est ainsi possible, par exemple, 5 de relier directement des résines ou des matières à mouler par compression qui sont en cours de durcissement à des plastomères, des élastomères ou des duroplastes qui sont à l'état fondu. Le procédé selon l'invention permet de relier directement de nombreuses matières plastiques différentes et de produire ainsi une très grande variété de stratifiés ou complexes.

10 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans le cadre de pratiquement tous les processus de transformation de matières plastiques connus utilisant l'état fondu de la matière et notamment dans le cadre du moulage par injection, de l'extrusion ou du boudinage, du moulage par compression, du calandrage et du moulage par soufflage.

15 Il est particulièrement avantageux que la matière plastique en phase de réaction ne se trouve pas dans le même état de réaction sur toute sa section droite mais dans un état où la réaction est d'autant plus avancée que la distance par rapport à la surface de contact est grande. De cette manière, la matière plastique en réaction possède déjà, à une certaine distance de la surface de contact, une solidité suffisante pour empêcher la destruction de sa couche dont la réaction est moins avancée par la matière plastique fondu appliquée sur cette couche.

20 Comme la réaction de la matière plastique peut être influencée par des mesures connues (variation de la température, catalyseurs), la réaction de la matière plastique en cours de durcissement peut être contrôlée de façon simple de manière que les variations dimensionnelles des deux matières plastiques pendant le refroidissement après la réaction soient à peu près égales. Cela permet d'éviter des contraintes 25 dans la couche limite des deux matières plastiques sur le produit fini. Il est possible également d'ajuster différentes grandeurs telles que la pression, la température et la vitesse d'application ou d'introduction de la deuxième matière plastique, qui est à l'état fondu, en fonction de la courbe de retrait des matières plastiques utilisées, de manière à produire une adaptation aux propriétés de la première matière plastique.

30 Le procédé selon l'invention, en particulier s'il est appliqué à la fabrication de stratifiés ou de complexes, permet une

BEST AVAILABLE COPY

production par moulage par injection ou par extrusion. Ces procédés, dont la rentabilité est bien connue, permettent la fabrication de produits formés de matières ayant des natures très différentes, de duroplastes et de thermoplastes par exemple, possédant des propriétés dont la combinaison a toujours été souhaitable pour de nombreuses applications mais irréalisable jusqu'à présent à des prix intéressants avec les procédés connus. Les avantages essentiels apportés par le procédé selon l'invention sont les suivants :

Il devient possible de relier en une seule opération deux ou davantage de matières plastiques différentes d'une grande variété de matières. La mise en œuvre du procédé ne nécessite pas la conception, la réalisation et la mise au point de machines nouvelles puisqu'elle est possible sur les machines et les appareillages connus pour les procédés appliqués jusqu'ici.

Etant donné que le procédé selon l'invention est également applicable à la coulée de résines, les procédés - connus par la transformation des plastomères - pour le renforcement et l'incorporation d'armatures peuvent être appliqués à de nouveaux domaines.

Il est également possible dans le cadre du procédé de l'invention de relier des matières soudables à des matières non soudables, de sorte qu'on peut fabriquer des produits faits principalement d'une matière non soudable mais que l'on peut néanmoins souder par des points déterminés à d'autres produits plastiques. La combinaison appropriée de plastomères et de duroplastes permet aussi de réaliser des complexes dont l'imperméabilité aux gaz est meilleure que celle des complexes plastiques que l'on connaît actuellement.

Le procédé selon l'invention permet également d'améliorer la qualité de surface, par exemple par le revêtement direct d'un produit en duroplaste par une matière thermoplastique de couleur ou, inversément, par le revêtement direct d'une matière thermoplastique par un duroplaste en couleur.

Les produits composites réalisables par le procédé de l'invention sont des produits formés d'au moins deux matières - elles-mêmes formées de plusieurs constituants - qui sont reliées l'une à l'autre en une seule opération et sans l'aide d'un produit d'accrochage ou d'une colle. S'il s'agit d'une pièce moulée et si la matière dont les constituants réagissent pendant la jonction est une résine par exemple, cette résine durcit à chaud et il n'y a pratiquement pas de retrait après la

BEST AVAILABLE COPY

démoulage. La forme et la qualité superficielles de toutes les faces extérieures de la pièce sont fixées par le moule, de sorte que les dimensions de la pièce sont bien définies. La transformation du plastomère s'effectue selon une technique connue ; suivant le cas, l'optimisation du produit peut être réalisée par des mesures influençant la réaction de la matière plastique dont les constituants sont réactifs.

Le procédé selon l'invention sera décrit plus en détail et à titre d'exemple non limitatif dans ce qui va suivre dans son application au moulage par injection :

10 On introduit une résine ou une matière à mouler par compression contenant des charges dans un moule fermé pour le moulage par injection. L'introduction s'effectue au moyen d'un plastificateur à piston ou à vis ; il va de soi que l'on peut utiliser d'autres dispositifs de coulée s'il ne s'agit pas d'un moulage par injection. On maintient les demi-moules du moule d'injection à des températures différentes. La réaction de durcissement de la résine ou de la matière à mouler par compression dans le moule s'effectue de manière que l'état de durcissement de la matière varie entre le demi-moule le plus chaud et l'autre demi-moule. Lorsque, au bout d'un certain temps qui est fonction de la nature de la résine ou de la matière à mouler utilisée, un état de durcissement déterminé est atteint, les couches en contact avec ou se trouvant à proximité du demi-moule le plus chaud de la résine (duroplaste) ou de la matière à mouler s'étant déjà solidifiées alors que la couche opposée située dans la zone de contact et formant la surface de contact se trouve dans un stade de durcissement moins avancé et possède notamment la consistance d'un gel, on peut introduire un plastomère fondu dans le moule d'injection (il peut s'agir également d'un moule de transfert). A cet effet, on augmente le volume de l'empreinte du moule et on introduit le plastomère fondu dans le volume supplémentaire ainsi ajouté à l'empreinte du moule. Cette introduction s'effectue comme dans un processus de moulage par injection classique. L'augmentation du volume de l'empreinte peut être produite par une manœuvre sur un moule conçu à cet effet. Il peut s'agir, par exemple, d'un moule qui est essentiellement constitué de trois plaques à peu près parallèles dont celle située entre les deux autres forme un tiroir dont l'extraction produit l'augmentation du volume intérieur du moule. Il peut s'agir aussi d'un moule dit à bords plongeurs dont les demi-moules s'emboîtent l'un dans l'autre et peuvent être écartés l'un de l'autre, pour

BEST AVAILABLE COPY

l'augmentation du volume de l'empreinte, sans que cette dernière s'ouvre sur le côté.

5 L'introduction du plastomère fondu et son entrée en contact avec le duroplasté en réaction accélèrent le durcissement de ce dernier dans la couche limite (surface de contact) parce que la température de la matière fondue est nettement supérieure à celle nécessaire pour déclencher la réaction. Une réaction de durcissement du duroplasté part donc maintenant également de la surface de contact avec le plastomère fondu et se poursuit et s'achève pendant la phase de maintien en pression et 10 de refroidissement du processus de moulage. Le démoulage peut être effectué dès que le plastomère s'est refroidi jusqu'à la température du moule.

15 Un point important du procédé selon l'invention est la réaction "dirigée" de l'une des parois de l'empreinte du moule vers sa paroi opposée, c'est-à-dire la création d'un état de réaction dont le stade d'avancement varie d'une paroi à l'autre de l'empreinte du moule. 20 Cette réaction "dirigée" résulte dans l'exemple de réalisation décrit de la différence de température entre les demi-moules, laquelle peut atteindre 60°C, suivant la nature des matières plastiques utilisées. La température du demi-moule le plus chaud peut varier entre 90 et 140°C, suivant la forme de la pièce à produire et suivant les matières plastiques utilisées. La réaction "dirigée", au cours de laquelle la réaction de la résine, commencée à la paroi de l'empreinte définie par le demi-moule le plus chaud, progresse en direction de la surface de contact, assure que la couche de résine située dans la zone de contact n'est pas écartée ou creusée par la matière fondue 25 injectée sous une pression élevée et perpendiculairement à cette couche à l'état de gel de la résine. Cette conduite de la réaction permet en outre d'ajuster l'état de la résine dans la couche limite (surface de contact) de manière que la solidité de la liaison obtenue soit optimale.

30 Le processus se déroule de façon analogue lorsque la matière fondue est débitée par une extrudeuse. Cette dernière travaille cependant de façon continue et les paramètres déterminant le déroulement dans le temps de la réaction et la jonction de la matière plastique en cours de réticulation et de la matière plastique fondu sont ajustés sur l'extrudeuse. On sait qu'un système réactionnel passe pendant la réticulation de l'état liquide à l'état de duroplasté par tous les stades de transformation intermédiaires, comprenant l'état de gel, l'état thermo-plastique et l'état thermo-élastique. Les produits obtenus au moyen d'une 35

BEST AVAILABLE COPY

extrudeuse peuvent donc être déformés et façonnés à n'importe quel stade avant le durcissement complet final. Les outillages prévus à la suite de la filière de l'extrudeuse ou de la boudineuse doivent donc remplir de nouvelles fonctions, lesquelles rendent ces outillages particulièrement aptes à une intégration dans des lignes de fabrication et de montage automatisées.

La matière plastique dont on utilise la réaction dans le cadre du procédé de l'invention peut être formée de constituants analogues (monomères) qui réagissent entre eux (réticulation) sous des conditions déterminées, ou de constituants différents. Il importe seulement que la liaison avec l'autre matière plastique - qui est alors à l'état fondu ou plastique ou qui peut être elle-même une matière plastique formée de constituants capables de réagir entre eux - s'effectue à un moment où, tout au moins dans la région de la surface de contact, la réaction de la matière plastique dont les constituants sont capables de réagir entre eux ne soit pas encore entièrement terminée.

Les épaisseurs de couche dans lesquelles les différentes matières plastiques sont liées l'une à l'autre ne sont pas critiques. Elles peuvent varier entre 0,3 et 10 mm pour la matière plastique en cours de réaction et de 0,5 et 6 mm pour la matière fondu au moment de la jonction. Ces épaisseurs de couche peuvent être variées par la façon dont s'effectue l'augmentation du volume de l'empreinte du moule, augmentation qui est réalisable par des tiroirs et/ou des noyaux mobiles mais également par des moules à bords plongeurs, des moules réversibles ou des moules de transfert.

BEST AVAILABLE COPY

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour fabriquer un produit en matières plastiques composites, dans lequel au moins deux matières plastiques de propriétés différentes sont amenées en contact l'une avec l'autre lors de la mise en forme du produit et reliées l'une à l'autre dans au moins une surface de contact, caractérisé en ce que l'une au moins des deux matières plastiques est formée de constituants capables de réagir entre eux et en ce que, lors de la mise en forme, les constituants de cette matière réactive réagissent au moins dans la région de la surface de contact, tandis que l'autre matière plastique est à l'état fondu, tout au moins dans la 10 région de la surface de contact.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière réactive est une résine de coulée contenant des charges et/ou renforcée et la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de la jonction avec la matière réactive est un plastomère ou 15 un élastomère.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière réactive est une résine de coulée contenant des charges et/ou renforcée et la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de la jonction avec la matière réactive est un duroplaste qui 20 est en cours de durcissement au moment de la jonction.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière réactive est une matière à mouler par compression contenant des charges et/ou renforcée et la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de la jonction avec la matière réactive est une 25 plastomère ou un élastomère.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière réactive et la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de sa jonction avec la matière réactive sont toutes deux des matières à mouler par compression dont les constituants réagissent 30 entre eux au moment de la jonction.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière réactive est un élastomère et la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de la jonction avec la matière réactive est un plastomère ou un élastomère.

BEST AVAILABLE COPY

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière réactive est un élastomère et la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de la jonction avec la matière réactive est une matière à mouler par compression qui réagit au moment de la jonction.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction de la matière réactive a atteint un certain degré d'avancement au moment où la matière plastique qui est à l'état fondu est mise en contact avec la matière réactive.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le degré d'avancement de la réaction de la matière réactive au moment de sa mise en contact avec la matière plastique qui est à l'état fondu varie dans le sens de la section droite de la matière réactive, la réaction étant moins avancée dans la région de la surface de contact que dans la région éloignée de la surface de contact.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on maintient un gradient de température dans le moule ou dans un autre dispositif ou outil servant à la mise en forme.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, appliquée au moulage, caractérisé en ce que le volume de l'empreinte du moule est augmentée après l'introduction d'une première matière plastique dans cette empreinte.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, appliquée au moulage, caractérisé en ce que l'introduction dans l'empreinte du moule d'au moins la deuxième matière plastique introduite dans cette empreinte s'effectue sous pression.

30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le degré d'avancement de la réaction de la matière réactive est contrôlé localement de manière que la matière plastique introduite sous pression à l'état fondu pénètre localement dans la matière réactive.

35 14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mise en forme de la matière plastique qui est à l'état fondu au moment de la jonction avec la matière réactive s'effectue dans un outil ou un dispositif d'extrusion et en ce que la liaison entre la matière fondu et la matière réactive s'effectue à l'intérieur même ou directement à la suite de l'outil ou du dispositif d'extrusion.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)